

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/63006 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 28/00,  
4/02

Robert [DE/DE]; Englerthstrasse 10, 52134 Herzogenrath  
(DE). CAO, Xueqiang [CN/DE]; Wiesenstrasse 8, 52428  
Jülich (DE). STÖVER, Detlev [DE/DE]; Taubenforst 9,  
82382 Niederzier (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01235

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Februar 2001 (06.02.2001)

(74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN  
PROP ROOS; Brucknerstrasse 20, 40593 Düsseldorf  
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
100 08 861.9 25. Februar 2000 (25.02.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH  
[DE/DE]; Leo-Brandt-Strasse, 52428 Jülich (DE).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETRICH, Markus  
[DE/DE]; Martinusstrasse 3, 52428 Jülich (DE). VASSEN,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMBINED HEAT INSULATING LAYER SYSTEMS

(54) Bezeichnung: KOMBINIERTE WÄRMEDÄMMSCHICHTSYSTEME

(57) Abstract: The invention relates to a structural element that is provided with a heat insulating layer on its surface. Said heat insulating layer comprises an upper and a lower zone, the lower zone being disposed between the structural element and the upper zone. The lower zone consists entirely or mainly of YSZ or of a glass-metal composite material. The upper zone consists entirely or mainly of a material that has a stable phase at temperatures far above 1200 °C. The inventive structural element can be used at temperatures far above 1200 °C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Bauteil mit einer Wärmedämmschicht auf seiner Oberfläche. Die Wärmedämmschicht umfasst einen unteren und einen oberen Bereich. Der untere Bereich befindet sich zwischen dem Bauteil und dem oberen Bereich. Der untere Bereich besteht ganz oder überwiegend aus YSZ oder einem Glas-Metall-Kompositwerkstoff. Der obere Bereich besteht ganz oder überwiegend aus einem Werkstoff, der eine stabile Phase bei Temperaturen deutlich über 1200 °C zeigt. Das Bauteil kann bei Temperaturen deutlich über 1200 °C verwendet werden.

WO 01/63006 A1

Kombinierte Wärmedämmschichtsysteme

Die Erfindung betrifft ein Bauteil mit einer Wärmedämmschicht, welches bei hohen Temperaturen eingesetzt werden kann. Ein bekanntes Beispiel für ein solche Bauteile stellen Teile einer Gasturbine dar.

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer und fliegender Gasturbinen werden heute immer höhere Gastemperaturen in den zugehörigen Maschinen angestrebt. Hierzu werden Bauteile der Turbinen mit Wärmedämmschichten versehen, die in der Regel aus mit  $Y_2O_3$  teilstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehen. Eine Haftvermittlerschicht aus einer MCrAlY-Legierung (M = Fe, Co, Ni) zwischen dem Substrat und der Wärmedämmschicht dient hauptsächlich dem Oxidationsschutz des Substrates sowie der besseren Haftung der durch thermisches Spritzen auf das Substrat aufgetragenen YSZ-Keramiksicht. Alternativ kann auch eine Aluminidschicht als Haftvermittlerschicht verwendet werden. Diese kann durch Aluminiumdiffusion in die Substratoberfläche erzeugt werden.

Mit Wärmedämmschicht-Systemen können heute für lange Betriebszeiten Oberflächentemperaturen der Turbinenbauelemente bis zu 1200°C realisiert werden. Eine weitere Erhöhung auf über 1300°C wird angestrebt, ist jedoch mit den gängigen Wärmedämmschicht-Systemen nicht realisierbar. Aus diesem Grund wird weltweit nach neuen Lösungen gesucht, die das teilstabilisierte Zirkonoxid ablösen könnten.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer

Wärmedämmschicht, die für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C geeignet ist.

5 Die Aufgabe der Erfindung wird durch eine Wärmedämmschicht gelöst, die die Merkmale des ersten Anspruchs aufweist. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

10 Das anspruchsgemäße Bauteil weist an seiner Oberfläche eine Wärmedämmschicht auf. Die Wärmedämmschicht umfasst einen unteren und einen oberen Bereich. Der untere Bereich befindet sich zwischen dem eigentlichen Bauteil  
15 und dem oberen Bereich. Der untere Bereich besteht ganz oder überwiegend aus stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> oder einem Glas-Metall-Kompositwerkstoff. Der obere Bereich besteht ganz oder überwiegend aus einem Werkstoff, der eine stabile Phase bei Temperaturen von 0°C bis  
20 wenigstens 1200°C aufweist. Eine stabile Phase im Sinne der Erfindung liegt vor, wenn im angegebenen Temperaturintervall keine Phasenumwandlung stattfindet, die mit einer sprunghaften Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten gekoppelt ist.

25 Der untere Bereich weist insbesondere einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als der obere Bereich auf. Es hat sich gezeigt, dass dann in der Praxis stabile Wärmedämmschichten hergestellt werden  
30 können.

In einer verbesserten Ausführungsform der Erfindung befindet sich die Wärmedämmschicht auf einer Haftvermitt-

lerschicht.

5 Der untere Bereich wird beispielsweise durch eine Schicht gebildet, die im folgenden Kontaktschicht genannt wird. Sie besteht aus YSZ oder aus Glas-Keramik-Kompositwerkstoffen

10 Es hat sich gezeigt, dass Rauigkeiten der Oberfläche, auf die eine Wärmedämmschicht aufgebracht ist, mechanische Spannungen in der Wärmedämmschicht verursachen. Regelmäßig sind diese mechanischen Spannungen maßgeblich für auftretende Defekte in der Wärmedämmschicht verantwortlich. Bei der Wahl des Materials der Kontaktschicht ist daher bevorzugt auf einen großen  
15 thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu achten, da mechanische Spannungen gering gehalten werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Wärmedämmschicht sollte wenigstens im unteren Bereich wenigstens  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  betragen, um das Auftreten von geringen  
20 mechanischen Spannungen zu erreichen.

Die Kontaktschicht ist insbesondere wenigstens 50  $\mu\text{m}$ , bevorzugt wenigstens 100  $\mu\text{m}$  dick, um die vorgenannte gewünschte Wirkung zu erzielen.

25

Damit die Kontaktschicht nicht zu hohen Temperaturen ausgesetzt ist, befindet sich über dem unteren Bereich der obere Bereich mit der geringen Wärmeleitfähigkeit. Die Dicke dieses Bereichs ist so dick zu wählen, dass  
30 der untere Bereich hinreichend gegenüber der Temperatur

geschützt wird.

Der obere Bereich kann ebenfalls in Form einer Schicht vorliegen, die im folgenden Deckschicht genannt wird.

5 Als Material für die Deckschicht bzw. den oberen Bereich kommen prinzipiell alle Werkstoffe in Frage, die vor allem die Kriterien der Phasenstabilität und der niedrigen Wärmeleitfähigkeit erfüllen. Beispiele hierfür sind vollstabilisiertes kubisches Zirkonoxid, Oxide mit Perowskitstruktur oder Pyrochlorstruktur wie z.B.  
10  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  oder auch dotierte Varianten dieser Werkstoffe. Die beispielhaft genannten Werkstoffe weisen die gewünschte niedrige Wärmeleitfähigkeit sowie die gewünschte stabile Phase bei der angestrebten Betriebstemperatur von über  
15 1200 °C auf.

Die Schichten können durch verschiedene Verfahren aufgebracht werden, wie zum Beispiel LPPS (Low pressure plasma spraying), APS (Air plasma spraying) und EB-PVD  
20 (Elektron beam physical vapor deposition). Andere Verfahren sind jedoch grundsätzlich ebenfalls möglich.

Bei der Auswahl der Werkstoffe ist besonderes auch auf Thermozyklrierbarkeit zu achten. Darunter wird die Beständigkeit gegenüber extremer zyklischer Temperaturwechselbeanspruchung verstanden. Ein frühzeitiges Versagen beim Thermozyklrieren tritt in Schichtsystemen häufig aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Werkstoffe auf.  
25 Beim Aufheizen und Abkühlen der Schichten entstehen thermische Spannungen, die zur Schädigung und zum Versagen des Gefüges führen können. Der thermische Ausdeh-

30

nungskoeffizient erreicht bei den verwendeten Substratwerkstoffen und der Haftvermittlerschicht mit ca.  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  einen für keramische Systeme hohen Wert. Das gängige Wärmedämmschicht-Material YSZ weist einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf. Als Substratwerkstoff wird der Werkstoff bezeichnet, auf den die Wärmedämmschicht gegebenenfalls inklusive der Haftvermittlerschicht aufgebracht wird.

Bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmschicht und gleicher Schichtdicke führen höhere Oberflächentemperaturen auch zu höheren Temperaturen an der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht und dem Substratwerkstoff. Auch diese Temperatursteigerung führt in den aktuellen Wärmedämmschicht-Systemen zur Schädigung des Verbundes. Beim erfindungsgemäßen Wärmedämmschicht-System ist deshalb auf eine geringe Wärmeleitfähigkeit sowohl im unteren als auch im oberen Bereich geachtet worden. Je höher die Wärmeleitfähigkeit des oberen Bereichs ist, desto dicker muss der Bereich sein. Da auch das Material des unteren Bereichs (Kontaktschicht) nur begrenzte thermische Stabilität aufweisen kann, muss die gute Wärmedämmung besonders für den oberen Bereich (Deckschicht) gelten.

Das gemäß Stand der Technik eingesetzte YSZ unterliegt bei Temperaturen über  $1200^\circ\text{C}$  einer Phasenumwandlung, die zur Schädigung der Schicht führen kann. Dieses Problem ist erfindungsgemäß durch Vorsehen des oberen Bereichs gelöst worden. Bei dem Werkstoff ist daher auf Phasenstabilität bis zu den gewünschten Einsatztemperaturen, möglichst sogar bis zum Schmelzpunkt zu achten.

Bisher wurde noch kein Werkstoff gefunden, der sämtlich gewünschten Eigenschaften in ausreichendem Maße miteinander verbindet. Einige Materialien erfüllen jedoch eine oder zwei der Voraussetzungen. Die Erfindung be-  
ruht daher auf dem Gedanken, verschiedene keramische  
Materialien in einem Schichtsystem zu kombinieren.  
Hierbei weist das Material in Kontakt zur Haftvermitt-  
lerschicht einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  
und eine Schadenstoleranz auf, die die Thermozyklie-  
barkeit gewährleistet, während das Material an der  
Oberfläche der Schicht die nötigen Eigenschaften wie  
z.B. Phasenstabilität aufweist, um Temperaturen über  
1200°C zu widerstehen.

Die erfindungsgemäße Idee wird wie folgt umgesetzt:

1) Mehrschichtiges System (Multilayer)

Eine Wärmedämmschicht besteht aus einer Kontakt-  
schicht und einer Deckschicht. Die Kontaktschicht be-  
findet sich zwischen der Haftvermittlerschicht und  
der Deckschicht.

2) Gradierte Schicht

Eine Wärmedämmschicht weist einen Konzentrationsgra-  
dienten auf. Das Verhältnis zweier Werkstoffe verän-  
dert sich innerhalb der Wärmedämmschicht kontinuier-  
lich.

Kombinationen von 1) und 2) sind möglich.

Ausführungsbeispiele:

1. Wärmedämmschicht aus YSZ und  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Zum Plasmaspritzen geeignete YSZ-Pulver und MCrAlY-Pulver (Haftvermittlerschicht) sind industriell verfügbar. Das  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pulver wird über Sprühtrocknung einer wässrigen  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ - und  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit anschließendem Kalzinieren bei  $1400^\circ\text{C}$  hergestellt. Schließlich wird mittels LPPS die Haftvermittlerschicht auf den Substratwerkstoff, der aus einer Nickel-Basislegierung besteht, aufgebracht. Anschließend wird mittels EB-PVD zuerst eine 0,05 - 0,2 mm dicke YSZ-Schicht als Kontaktschicht auf die Haftvermittlerschicht aufgebracht. Anschließend wird mittels EB-PVD eine Pyrochlorschicht als Deckschicht mit einer Dicke von wenigstens 0,1 mm aufgebracht.

## 2. Gradierte Wärmedämmschicht aus Glas-Metall-Komposit und kubischem Zirkonoxid

Kubisches Zirkonoxidpulver und ein Haftvermittlerschicht-Pulver sind industriell verfügbar. Durch Vermischen und Vermahlen von feinstem Glaspulver mit Haftvermittlerschicht-Pulver wird das Pulver des Glas-Metall-Komposits hergestellt.

Zuerst wird die Haftvermittlerschicht mittels LPPS aufgebracht.

Beim Plasmaspritzen der gradierten Wärmedämmschicht werden das Glas-Metall-Pulver und das  $\text{ZrO}_2$ -Pulver der Plasmakanone über verschiedene Fördereinheiten zugeführt, wobei am Anfang hauptsächlich Glas-Metall-Pulver zugeführt wird. Im Laufe des Spritzvorganges wird dessen Anteil kontinuierlich reduziert, während die För-



dermenge des kubischen Zirkonoxids im gleichen Maße erhöht wird.

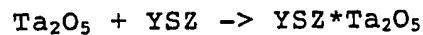
5 Die gradierte Wärmedämmschicht wird so mit einer Dicke von insgesamt ca. 0,3 mm hergestellt.

3. Kombination aus Multilayer und gradierter Schicht bestehend aus YSZ und Tantal dotiertem YSZ (Ta-YSZ)

10

Zum Plasmaspritzen geeignete YSZ-Pulver und MCrAlY-Pulver (Haftvermittlerschicht-Pulver) sind industriell verfügbar.

15 Es wird TA-YSZ über eine Festkörperreaktion gemäß



20 hergestellt. Die Ausgangspulver werden in einer Kugelmühle unter Ethanol gemahlen und anschließend bei 1400°C geglüht. Im Anschluss an die bei 1400°C ablaufende Reaktion wird über Sprühtrocknung ein fließfähiges Pulver erzeugt.

25 Nach Aufbringen der Haftvermittlerschicht auf das Substrat wird zuerst eine YSZ-Schicht gespritzt. Die Dicke beträgt ca. 0,05 bis 0,1 mm. Anschließend wird hierauf eine gradierte Schicht wie in 2) beschrieben bestehend aus YSZ und Ta-YSZ mit einer Dicke von wenigstens 0,1  
30 mm aufgetragen. Schließlich folgt eine Deckschicht aus reinem Ta-YSZ mit einer Dicke von 0,05 - 0,1 mm. Alle drei Lagen werden mittels APS aufgebracht.

Ansprüche

1. Bauteil mit einer Wärmedämmschicht auf seiner Oberfläche,

5

dadurch gekennzeichnet, dass

10

- die Wärmedämmschicht einen unteren und einen oberen Bereich umfasst,
- der untere Bereich sich zwischen dem Bauteil und dem oberen Bereich befindet,
- der untere Bereich ganz oder überwiegend aus YSZ oder einem Glas-Metall-Kompositwerkstoff besteht,
- der obere Bereich ganz oder überwiegend aus einem Werkstoff besteht, der eine stabile Phase bei Temperaturen von 0°C bis wenigstens 1200°C zeigt.

15

20

2. Bauteil nach Anspruch 1, bei dem der thermische Ausdehnungskoeffizient im unteren Bereich größer ist als der thermische Ausdehnungskoeffizient im oberen Bereich.

25

3. Bauteil nach Anspruch 1 oder 2, bei dem sich die Wärmedämmschicht auf einer Haftvermittlerschicht befindet.

30

4. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der untere Bereich durch eine Schicht gebildet ist, die aus YSZ oder aus Glas-Metall-Kompositwerkstoffen besteht.

5. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der untere Bereich durch eine Schicht gebildet ist, die wenigstens 50  $\mu\text{m}$ , bevorzugt wenigstens 100  $\mu\text{m}$  dick ist.
- 5 6. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der obere Bereich durch eine Schicht gebildet ist.
7. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der obere Bereich zumindest überwiegend aus vollstabilisiertem, kubischem Zirkonoxid, aus Oxiden mit Perowskit- oder Pyrochlorstruktur wie 10 z.B.  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  oder dotierten Varianten dieser Werkstoffe besteht.
8. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Wärmedämmschicht durch eine gradierte Schicht gebildet ist. 15
9. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der obere Bereich wenigstens 0,1 mm dick ist. 20
10. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der obere Bereich ganz oder überwiegend aus einem Werkstoff besteht, der eine stabile Phase bei Temperaturen bis wenigstens 1300°C zeigt. 25
11. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Wärmedämmung, die durch den oberen Bereich bewirkt wird, größer ist als die 30 Wärmedämmung, die durch den unteren Bereich

bewirkt wird.

- 5      12. Verwendung eines Bauteils nach einem der  
vorhergehenden Ansprüche bei Temperaturen oberhalb  
von 1200°C.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01235

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23C28/00 C23C4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 03, 29 March 1996 (1996-03-29) & JP 07 292453 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 7 November 1995 (1995-11-07) abstract	1, 3, 4, 6, 11
X	CH 521 228 A (MONTECATINI EDISON) 15 April 1972 (1972-04-15) claims 1, 1, 2, 4, 7, 9	1-6, 9-12
A	FR 1 393 475 A (L. DESMARQUEST ET CIE) 7 July 1965 (1965-07-07) claims 1, 2, 7; examples 1, 2	1-3, 6, 8
A	EP 0 765 951 A (UNITED TECHNOLOGIES) 2 April 1997 (1997-04-02) claims 1-17; figure 2; example 1	1, 3-9
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2001

Date of mailing of the international search report

28/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01235

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 937 787 A (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 25 August 1999 (1999-08-25) column 4, line 3 - line 47; claims 1,2; figure 1 ---	1,3-6,9
A	FR 1 500 175 A (MONTECATINI EDISON) 18 January 1968 (1968-01-18) page 4, column 2, paragraph 4; claims 1-3; figures 2A,4A ---	1,3-12
A	EP 0 223 104 A (DEUTSCHE FORSCHUNGS-UND VERSUCHSANSTALT FÜR LUFT -UND RAUMFAHRT) 27 May 1987 (1987-05-27) page 2, column 2, line 40 - line 49 page 3, column 3, line 37 -column 4, line 54; claims 1-10 ---	1,3,5,6, 9,12
A	US 5 741 596 A (RAYMOND P. SKOWRONSKI) 21 April 1998 (1998-04-21) column 2, line 20 - line 27; claims 1-20 ---	1,3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 095 (C-573), 6 March 1989 (1989-03-06) & JP 63 274751 A (TOYOTA MOTOR CORP), 11 November 1988 (1988-11-11) abstract ---	1,3,6,8
A	EP 0 935 010 A (PYROGENESIS) 11 August 1999 (1999-08-11) claims 1-7 ---	1,3-6,8, 9
A	WO 96 31687 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 10 October 1996 (1996-10-10) page 1 -page 2, line 15; claims 1-17 ---	1,4
A	EP 0 783 043 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 9 July 1997 (1997-07-09) page 4, line 3 -page 5, line 11; claims 1-9; figure 2 ---	1,3-6,9
A	EP 0 905 280 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 31 March 1999 (1999-03-31) page 5, column 7, line 7 - line 19; claims 1,3,10 -----	1-3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01235

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 07292453	A	07-11-1995	NONE	
CH 521228	A	15-04-1972	DE 1646741 A FR 1536493 A GB 1199483 A NL 6709949 A SE 343049 B	16-09-1971  22-07-1970 23-01-1968 28-02-1972
FR 1393475	A	07-07-1965	NONE	
EP 765951	A	02-04-1997	US 6102656 A DE 69611138 D ES 2153941 T JP 9133006 A US 5705231 A US 5780171 A	15-08-2000 11-01-2001 16-03-2001 20-05-1997 06-01-1998 14-07-1998
EP 937787	A	25-08-1999	US 6060177 A JP 3051395 B JP 11310885 A	09-05-2000 12-06-2000 09-11-1999
FR 1500175	A	18-01-1968	NONE	
EP 223104	A	27-05-1987	DE 3538390 A	30-04-1987
US 5741596	A	21-04-1998	NONE	
JP 63274751	A	11-11-1988	JP 1819749 C JP 5027706 B	27-01-1994 22-04-1993
EP 935010	A	11-08-1999	US 6045928 A	04-04-2000
WO 9631687	A	10-10-1996	CH 690856 A DE 19680259 T JP 10502133 T US 5871820 A US 5851678 A	15-02-2001 19-06-1997 24-02-1998 16-02-1999 22-12-1998
EP 783043	A	09-07-1997	US 5683825 A DE 69607449 D DE 69607449 T JP 9279364 A	04-11-1997 04-05-2000 26-10-2000 28-10-1997
EP 905280	A	31-03-1999	US 5912087 A JP 11124691 A	15-06-1999 11-05-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01235

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23C28/00 C23C4/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 03, 29. März 1996 (1996-03-29) & JP 07 292453 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 7. November 1995 (1995-11-07) Zusammenfassung ----	1, 3, 4, 6, 11
X	CH 521 228 A (MONTECATINI EDISON) 15. April 1972 (1972-04-15) Ansprüche 1, 1, 2, 4, 7, 9 ----	1-6, 9-12
A	FR 1 393 475 A (L. DESMARQUEST ET CIE) 7. Juli 1965 (1965-07-07) Ansprüche 1, 2, 7; Beispiele 1, 2 ----	1-3, 6, 8
A	EP 0 765 951 A (UNITED TECHNOLOGIES) 2. April 1997 (1997-04-02) Ansprüche 1-17; Abbildung 2; Beispiel 1 ----- -/-	1, 3-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/05/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01235

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 937 787 A (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 25. August 1999 (1999-08-25) Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 47; Ansprüche 1,2; Abbildung 1 ---	1,3-6,9
A	FR 1 500 175 A (MONTECATINI EDISON) 18. Januar 1968 (1968-01-18) Seite 4, Spalte 2, Absatz 4; Ansprüche 1-3; Abbildungen 2A,4A ---	1,3-12
A	EP 0 223 104 A (DEUTSCHE FORSCHUNGS-UND VERSUCHSANSTALT FÜR LUFT -UND RAUMFAHRT) 27. Mai 1987 (1987-05-27) Seite 2, Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 49 Seite 3, Spalte 3, Zeile 37 -Spalte 4, Zeile 54; Ansprüche 1-10 ---	1,3,5,6,9,12
A	US 5 741 596 A (RAYMOND P. SKOWRONSKI) 21. April 1998 (1998-04-21) Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 27; Ansprüche 1-20 ---	1,3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 095 (C-573), 6. März 1989 (1989-03-06) & JP 63 274751 A (TOYOTA MOTOR CORP), 11. November 1988 (1988-11-11) Zusammenfassung ---	1,3,6,8
A	EP 0 935 010 A (PYROGENESIS) 11. August 1999 (1999-08-11) Ansprüche 1-7 ---	1,3-6,8,9
A	WO 96 31687 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 10. Oktober 1996 (1996-10-10) Seite 1 -Seite 2, Zeile 15; Ansprüche 1-17 ---	1,4
A	EP 0 783 043 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 9. Juli 1997 (1997-07-09) Seite 4, Zeile 3 -Seite 5, Zeile 11; Ansprüche 1-9; Abbildung 2 ---	1,3-6,9
A	EP 0 905 280 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 31. März 1999 (1999-03-31) Seite 5, Spalte 7, Zeile 7 - Zeile 19; Ansprüche 1,3,10 -----	1-3

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01235

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 07292453 A	07-11-1995	KEINE	
CH 521228 A	15-04-1972	DE 1646741 A	16-09-1971
		FR 1536493 A	
		GB 1199483 A	22-07-1970
		NL 6709949 A	23-01-1968
		SE 343049 B	28-02-1972
FR 1393475 A	07-07-1965	KEINE	
EP 765951 A	02-04-1997	US 6102656 A	15-08-2000
		DE 69611138 D	11-01-2001
		ES 2153941 T	16-03-2001
		JP 9133006 A	20-05-1997
		US 5705231 A	06-01-1998
		US 5780171 A	14-07-1998
EP 937787 A	25-08-1999	US 6060177 A	09-05-2000
		JP 3051395 B	12-06-2000
		JP 11310885 A	09-11-1999
FR 1500175 A	18-01-1968	KEINE	
EP 223104 A	27-05-1987	DE 3538390 A	30-04-1987
US 5741596 A	21-04-1998	KEINE	
JP 63274751 A	11-11-1988	JP 1819749 C	27-01-1994
		JP 5027706 B	22-04-1993
EP 935010 A	11-08-1999	US 6045928 A	04-04-2000
WO 9631687 A	10-10-1996	CH 690856 A	15-02-2001
		DE 19680259 T	19-06-1997
		JP 10502133 T	24-02-1998
		US 5871820 A	16-02-1999
		US 5851678 A	22-12-1998
EP 783043 A	09-07-1997	US 5683825 A	04-11-1997
		DE 69607449 D	04-05-2000
		DE 69607449 T	26-10-2000
		JP 9279364 A	28-10-1997
EP 905280 A	31-03-1999	US 5912087 A	15-06-1999
		JP 11124691 A	11-05-1999